

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-115535

(43)Date of publication of application : 16.05.1991

---

(51)Int.Cl.

C22B 59/00

C22B 9/04

---

(21)Application number : 01-250701

(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1989

(72)Inventor : TSUCHIYA HIROO

---

### (54) METHOD FOR DECREASING OXYGEN IN RARE EARTH METAL

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the intrusion of oxygen into a treating object by refining a rare earth metal in a vacuum while using a corrosion resistant vessel, the surface of which is made of Y2O3.

CONSTITUTION: Y2O3 or the corrosion resistant material formed by mixing  $\leq 20\%$  molar ratio Al2O3, MgO and CaO into Y2O3 is thermally sprayed by plasma on the surface of the vessel formed by using general materials to form the film of above-mentioned material. The rare earth metal and the alloy essentially consisting thereof are melted in a vacuum and are subjected to a refining treatment by using such vessel. Since Y2O3 itself is the oxide of the element having the high affinity to oxygen, the reactivity with the rare earth metal is small. The increase rate of the oxygen in the raw material is, therefore, slight.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-115535

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)5月16日

C 22 B 59/00  
9/047619-4K  
7730-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑥ 発明の名称 希土類金属の酸素低減方法

⑦ 特 願 平1-250701

⑧ 出 願 平1(1989)9月28日

⑨ 発 明 者 土 屋 弘 雄 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内

⑩ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

⑪ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 細 書

## 1. 発明の名称

希土類金属の酸素低減方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 表面が少なくともY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にモル比で20%以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaOの一つ以上を混合した耐食性を有する物質からなる容器を用いて真空中で精製処理を行うことを特徴とする希土類金属の酸素低減方法。

(2) 第1項において、容器が汎用の材料の表面にプラズマ溶射法を用いて材料の皮膜を形成したものであることを特徴とする希土類金属の酸素低減方法。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、表面が耐食性を有する物質からなる容器を用いた希土類金属の酸素低減方法に関する。

従来の技術

希土類金属は、磁性材料・特殊合金など各種の

新素材の原料として重要である。これらの新素材関係の用途においては、微量の不純物が材料の品質を著しく損なうことが多く、このため希土類金属やその合金の製造・処理の過程では汚染の防止のために配慮する必要がある。例えば、希土類金属の加熱・溶解処理は真空中または高純度の不活性ガス中で行われる。しかし、希土類金属は強い活性があり、金属の溶融・鋳造の過程でルツボ材料と反応してルツボを侵食すると同時にそれ自身が汚染される問題があった。

従来、こうした侵食性の強い金属を溶融するための材料としては、MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの還元されにくい酸化物が用いられてきた。

発明が解決しようとする問題点

しかし、これらの材料を用いても希土類金属などによる侵食を十分に防ぐことはできず、酸素が精製あるいは溶解処理をした金属に混入するため高い品位の製品が得られなかった。

以上の問題を解決する方法として、以下の発明を行った。

発明の構成

即ち、本発明は、(1) 表面が少なくとも Y、O、または Y、O、にモル比で 20% 以下の Al、O、MgO、CaO の一つ以上を混合した耐食性を有する物質からなる容器を用いて真空中で精製処理を行うことを特徴とする希土類金属の酸素低減方法、および(2) 上記(1)において、容器が汎用の材料の表面にプラズマ溶射法を用いて材料の皮膜を形成したものであることを特徴とする希土類金属の酸素低減方法に関する。

問題点を解決するための手段及び作用

以下に、発明の内容を説明する。

本発明で対象とする金属とは、希土類金属および希土類金属を主成分とする合金(ミッシュメタルを含む)等である。

上記の問題を解決する方法として、発明者は希土類金属に対して耐食性を有する材料として Y、O、を利用した。希土類金属の酸化物、特に Y、O、は、それ自身が酸素との親和力の強い元素の酸化物であるため、希土類金属との反応性が極め

れるので、これらの混合量は 20 mol% 以下にとどめる必要がある。また、これら以外にも焼結性を向上させる酸化物はあるが、耐食性・価格などの点で不適当である。

ここで、焼結体単体を容器に用いる場合について、以下に詳述する。

焼結体を用いる場合、緻密な焼結体を製造するには、粉末として平均粒径 10  $\mu\text{m}$  以下、望ましくは 1  $\mu\text{m}$  以下の微粉末を利用するのがよい。粉末は、通常の加圧成形ないしは冷間静水圧成形により圧縮成形する。焼結の温度は希土類酸化物に添加する助剤の種類や量により異なるが少なくとも 1400℃ 以上、好ましくは 1700℃ 以上とする。

また、製膜の場合は次の通りである。

セラミックの膜を形成する方法としては、①スパッター、②CVD、③スラリーの塗布後の焼結、④プラズマ溶射などが考えられる。しかし、これらの方法のうち①から③には、厚い強度のある膜を作りにくい、ルツボの内面に付けにくい、製膜

で小さい。この耐食材料は、それ自身を単独で活性金属の処理用容器として用いるか、またはこれを通常用いられている成形が容易で安価なセラミック材料、例えば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO などからなる容器の表面に皮膜を形成して容器材料に耐食性を与えて用いる。この皮膜形成による方法は、特に Y、O、のように高価な原料を利用する場合に有用である。

耐食性材料としては、Y、O、または Y、O、にモル比で 20% までの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO を混合した物質が使用できる。ここで、利用する耐食性材料を希土類酸化物の中の Y、O、に限定するのは、その他の希土類元素の酸化物は融点から常温までの間で結晶構造が変化するため、および Y、O、が最も反応性が小さいためである。Y、O、にはその焼結性・膜付けする下地の材料との接着性や密着性・熱膨張率の整合性向上のため上記の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO を加えるのが好ましい。ただし、これらの耐食性の劣る酸化物を多量に混合すると、材料そのものの耐食性が著しく損なわ

速度が遅い、スラリー付着強度が小さいなどの問題があった。

この発明では、アルミナなどの比較的耐熱性がある汎用的なセラミック材料からなるルツボの内面に上記の耐蝕性材料の皮膜をプラズマ溶射により形成する方法を用いた。ここで、プラズマ溶射を利用する利点としては、①ある程度複雑な形状の容器表面にも膜付け可能、②大型化可能、③高速成膜、④十分な厚さの膜付け、⑤付着強度が高い、⑥高融点セラミックへの応用可能、などが挙げられる。

プラズマ溶射する粉末としては、平均粒径が 100  $\mu\text{m}$  未満好ましくは 50~500  $\mu\text{m}$  の範囲で球形に近い粒子からなる流動性のよいものを使う。溶射する下地の材料は、溶射や活性金属の処理の温度や熱ショックに耐えるものであれば限定されないが、仮に耐食性皮膜が剥がれても下地が活性金属にある程度耐えうる素材、例えば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO がよい。膜の厚さは、50  $\mu\text{m}$  から 1mm の範囲、より好ましくは 200~300  $\mu\text{m}$  が適当

である。50 $\mu$ m未満では膜強度が小さく、1mmを越えると膜付けに極端に時間がかかるようになるので、実用的でない。

#### 〈実施例1〉

平均粒径4 $\mu$ mのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に4wt% (約8mol%)のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を加え1700℃で3時間焼結し、想定密度の99%( $d=4.87$ )の内径30mmの円筒るつぼ型の焼結体を作った。これを用いてミッシュメタルを真空中で溶解したが表に示したように原料に対し酸素含有率の増加はわずかであった。

#### 〈実施例2〉

内径35mmのMgO円筒型るつぼの内側表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をArプラズマ溶射して厚さ0.2mmの皮膜を作った。これを用いてミッシュメタルを真空中で溶解したが、表に示したように原料に対し酸素含有率の増加はわずかであった。

#### 〈比較例〉

内径30～35mmのMgO製およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製円筒型るつぼを用いてミッシュメタルを溶解した

が、表に示したように原料に対し酸素含有率は大幅に増加した。

表1. 真空熱処理時のミッシュメタル中の  
酸素含有率のるつぼ材料による差  
(1100℃×1時間加熱後)

項目	分析対象	酸素含有率 (ppm)
	原料ミッシュメタル	90
実施例1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240
実施例2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶射	210
比較例	MgO	900
比較例	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1900

#### 発明の効果

(1) 本発明により、希土類金属の溶解または精製処理において、処理物中に酸素が混入するのを防止できる。

(2) 製膜したものを用いることにより、安価に上記(1)の効果を得ることができる。

(3) 例えば、希土類系の水素吸蔵合金製造に本発明を利用して処理した低酸素の金属を用いれば、

水分の発生を抑え好ましい特性が得られる。

特許出願人 日本鋳業株式会社

代理人 弁理士(7568) 並川啓志